

⑪ 公開特許公報 (A)

昭62-135824

⑥Int.Cl.⁴G 03 C 1/72
G 03 F 7/08

識別記号

321
103

府内整理番号

7267-2H

⑪公開 昭和62年(1987)6月18日

審査請求 有 発明の数 2 (全9頁)

⑫発明の名称 フォトレジスト組成物

⑬特 願 昭61-257148

⑭出 願 昭61(1986)10月30日

優先権主張

⑮1985年12月5日⑯米国(US)⑰804869

⑫發明者

カオリン・エヌ・チオ
ンアメリカ合衆国10570、ニューヨーク州プレザントビル。
ヘリティンジドライブ46

⑫發明者

ミンーフィア・チヨウ

アメリカ合衆国10570、ニューヨーク州バクワグ、ベイア
ードライブ(番地なし)

⑫出願人

インターナショナル・
ビジネス・マシーン
ズ・コーポレーションアメリカ合衆国 10504、ニューヨーク州 アーモンク
(番地なし)

⑫復代理人

弁理士 高木 千嘉

最終頁に続く

明細書

1 発明の名称 フォトレジスト組成物

ミン酸と塩基性有機化合物の混合物である特
許請求の範囲第1項記載のフォトレジスト組
成物。

2 特許請求の範囲

- 1) (a) 酸性度を低減化したポリアミン酸および
(b) ジアゾキノン感光剤からなるフォトレジス
ト組成物。
- 2) ポリアミン酸がポリアミン酸本来の酸性度
の約10~40%を低減化したものである特許
請求の範囲第1項記載のフォトレジスト組成物。
- 3) 酸性度を低減化したポリアミン酸が部分的
にイミド化したポリアミン酸である特許請求
の範囲第1項記載のフォトレジスト組成物。
- 4) ポリアミン酸が約20~40%のイミド化度
までに部分的にイミド化されている特許請求
の範囲第1項記載のフォトレジスト組成物。
- 5) 酸性度を低減化したポリアミン酸がポリア

- 6) 酸性度を低減したポリアミン酸がポリアミ
ン酸の遊離カルボン酸基の一部を有機塩基で
中和したポリアミン酸である特許請求の範囲
第1項記載のフォトレジスト組成物。

- 7) 有機塩基がトリエチルアミンである特許請求
の範囲第6項記載のフォトレジスト組成物。

- 8) 酸性度を低減化したポリアミン酸がポリア
ミン酸とそのエステル誘導体の混合物、ポリ
アミン酸とそのエステル誘導体の共重合体、
およびそれらの混合物からなる群から選ばれ
たものである特許請求の範囲第1項記載のフ
オトレジスト組成物。

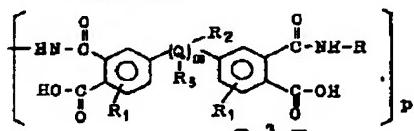
- 9) ジアゾキノン感光剤が2,5,4-トリ[(6-
ジアゾ-5,6-ジヒドロ-5-オキソ-ナフ

タレニル)スルホニル-オキシ]-ベンゾフ
エノンである特許請求の範囲第1項記載のフ
オトレジスト樹脂物。

- 10) ジアゾキノン感光剤が4,8-ビス[(-6-ジアゾ-5,6-ジヒドロ-5-オキソ-ナフタレンイル)スルホニル-オキシメチル]トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカンである特許請求の範囲第1項記載のフォトレジスト組成物。

11) ジアゾキノン増感剤がフォトレジスト組成物中に約5~25質量%の強度で配合されている特許請求の範囲第1項記載のフォトレジスト組成物。

12) ポリアミン感が下記の一般式を有するものである特許請求の範囲第1項記載のフォトレジスト組成物。



(ii) その辺の露光部分を除去するために、露光されたフォトトレジストの現像液中での溶解速度を小さくして、その辺をアルカリ性現像液中で現像する。

ことを包含するレジストマスクの製造方法。

- 15) ポリアミン酸がポリアミン酸本体の硬性度の約10~30%を低減化したものである特許請求の範囲第14項記載の方法。

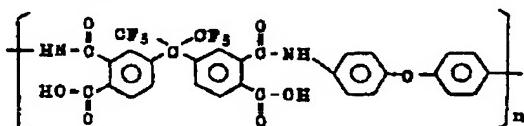
16) 硬性度を低減化したポリアミン酸が輻射線露光に先立つてポリアミン酸を部分的にイミド化することによつて製造される特許請求の範囲第14項記載の方法。

17) ポリアミン酸を約10~30%のイミド化度に部分イミド化する特許請求の範囲第14項記載の方法。

18) 硬性度を低減化したポリアミン酸がポリアミン酸と塩基性有機化合物の混合物である特

ここで q は C または $C=O$ 、 R は活性水素を持つない2価の芳香族または脂肪族基、 R_1 は水素または1ないし3価の炭素原子を含むアルキル基、そして R_2 および R_3 は H 、 CH_3 、 C_6H_{5-n+1} （ n は正整数）、および CF_3 から独立に選択されるものであり、 m は0から1の整数、そして p は正整数である。

- 15) ポリアミン酸が次の構造式を有するもので
ある特許請求の範囲第1項記載のフォトレジ
スト組成物。



- 14(a) 酸性度を低減化したポリアミン酸とジアゾキノン増感剤からなる層を基板上にコーティングし、

(b) その層を輻射線源に像板露光し、次いで

許請求の範囲第14項記載の方法。

- 19) 酸性度を低減化したポリアミン酸がポリアミン酸の遮離カルボン酸基の一部を輻射線器元に先立つてトリエチルアミンで中和したポリアミン酸である特許請求の範囲第14項記載の方法。

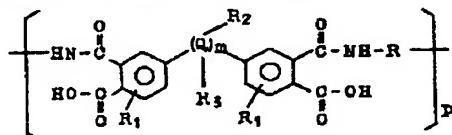
20) 酸性度を低減化したポリアミン酸が、ポリアミン酸とそのエステル誘導体との混合物、ポリアミン酸とそのエステル誘導体の共重合体、およびそれらの混合物からなる群から選択されたものである特許請求の範囲第14項記載の方法。

21) ジアゾキノン埋感剤が2,3,4-トリ[[(6-ジアゾ-5,6-ジヒドロ-5-オキソ-ナフタレニル)スルホニル-オキシ]-ベンゾフエノンである特許請求の範囲第14項記載の方法。

22) ジアゾキノン増感剤が4,8-ビス(6-ジアゾ-5,6-ジヒドロ-5-オキソ-1-ナフタレニル)スルホニルオキシメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカンである特許請求の範囲第14項記載の方法。

23) ジアゾキノン増感剤がフォトレジスト組成物中に約5~25重量%の濃度で含まれている特許請求の範囲第14項記載の方法。

24) ポリアミン液が次の一般式を有する特許請求の範囲第14項記載の方法。



ここでQはCまたはC=O、Rは活性水素を有しない2価の芳香族または脂肪族基、R₁は水素または1ないし3個の炭素原子を含むアルキル基、そしてR₂およびR₃はH、CH₃、C_nH_{2n+1}

を適体とする感光性フォトレジストに関する。

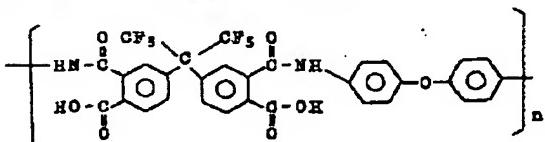
2. 先行技術

フォトレジスト組成物はこの技術分野において良く知られたものであつて、適当な波長の光に露光したときある種の感光剤(現像剤)へのその溶解速度が化学的に変化する感光から沈積させたコーティングより成るものである。ネガティブおよびポジティブフォトレジストという名で、2種類のフォトレジストが知られている。ネガティブに動作するレジスト(negative acting resist)は、当初はその現像液に溶解する溶液であるが、次いで活性化輻射線に露光すると現像液に不溶性になり、潜伏現像が見えるようになるものである。逆に、ポジティブに動作するレジスト(positive acting resist)では、活性化輻射線がレジストを現像液に可溶化させる。

ポジティブに動作するレジストはこの分野で

(コは正整数)およびCF₃から独立に選択され、コは0から1の整数、およびカは正整数である。

25) ポリアミン液が次の構造式を有する特許請求の範囲第14項記載の方法。



26) 原子を紫外線で液体露光し、露光後約100°~150°Cで焼付けし、紫外線で全体露光して、現象した際にネガティブレジストを製造する特許請求の範囲第14項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

[発明の背景]

1. 発明の属する分野

この発明はフォトレジストに関する。さらに詳しくはジアゾキノンで増感したポリアミン液

は公知であつて、一般的には、フィルム形成性重合体結合剤中に感光性化合物を含むものである。最もしばしば用いられる樹脂結合剤はアルカリに可溶性のフェノールホルムアルデヒド樹脂である。これらの材料はフェノールとホルムアルデヒドとを熱可塑性(ノボラック)重合体が形成される条件下で反応させた生成物である。ポジティブレジストは、ノボラック型フェノールホルムアルデヒド樹脂に光反応性化合物、いわゆる増感剤、例えば4-または5-置換ジアゾキノン(1,2)-ジアジド-スルホン酸エステルを含有させることによつて製造される。

先行技術においては、結合剤としてノボラック型樹脂を使用している前述のポジティブレジストは、最もしばしば、半導体製造における化学エッチング剤から基板を保護するためのマスクとして用いられている。そのような製造工程

においては、フォトレジストは半導体基板上に塗付され、それから画像化処理され、その可溶化部分を除去するために現像される。基体の表面上に残存しているレジスト残体は、次いで回路パターンを出現させるための基板露光部分の選択的エッチングを容易化するために保護マスクとして使用される。

基体のエッチングは、慣用の如く、化学処理によつて、あるいは乾式エッチング、例えばグロー放電により生成される化学的に活性なガス状のフルオロカーボン種(species)などを用いる反応性イオンエッチングによつて実施される。化学的エッチングは、エッチング剤の純度と組成を注意して調整しなければならないし、エッチング時間を薄膜のエッチングがアンダーまたはオーバーエッチングになるのを防止するため注意深く調整しなければならない、という欠

感光性ポリアミン酸がこれまでに基板上のリーフパターンの形成のための技術として開示されている。例えば米国特許第4,451,551号明細書において、アミノ基と芳香族アジド基を有する化合物で光増感されたポリアミン酸を含有するコーティング膜が基板上に回転塗付され、紫外線に像機露光された後、非露光部分が現像液で溶解され除去されて、ネガティブリーフパターンが形成される。現像後、直合体リーフパターンは耐熱性ポリイミドの前駆体であるので、150°～300°Cでの熱処理によつて耐熱性イミド直合体に転化される。その結果得られるリーフパターンは、400°Cに1時間加熱した場合にもゆがまないし、ドライエッティング耐性フォトレジストとして有用であることが開示されている。

光増感剤としてジアゾキノン(1,2)-ジアジ

点を有する。反応性イオンエッチングは化学的エッチングの実際的な代替手段である。反応性イオンエッチングを用いた場合には、化学的エッチングに伴う調整問題が回避されるし、エッチング装置が最も精密な薄膜パターンに対する適当なプロセス制御を保証する。

反応性イオンエッチングに伴う問題のひとつは、多くのレジスト材料がその処理に損なわれることなく耐えることができず、基板に沿つて腐食されるか、またはガス状イオンとの反応によりおよび半導体基板の温度(典型的には約200°C)により多くのレジスト材料が流れ、その結果としてパターン解像度が損なわれることである。例えば、ノボラツク型エノールホルムアルデヒド樹脂は120°Cを超える温度で流動し始め、反応性イオンエッチングの間に発生するガス流が衝突したとき腐食する。

ドースルポン酸エステルを用いる、ポジタイプ動作性のポリアミン酸を基体とするフォトレジスト組成物(polyamic acid based photoresist composition)を製造する試みがこれまでになされている。そのような試みは、フォトレジストシステムが普通現像剤として用いられているアルカリ性溶液中での現像時に高い溶解速度を示すので、成功しなかつた。その非常に大きい溶解速度は細い線の配置を得るための適切なプロセス制御を阻害してしまうのである。フォトレジスト中の増感剤濃度を、例えば約50質量%までに、増加することによつて溶解率を低減しようとする試みは、フォトレジストの光学密度を、紫外線のような輻射線が膜の厚み方向全てにわたつて実質的に透過できない程度までに増加させてしまう。

したがつて、優良なパターン图形が得られる

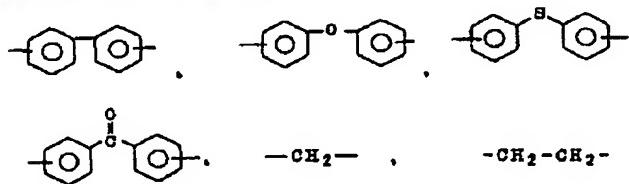
ようを紫外線露光に対して、ポリアミン樹の感光度を減少させることなく、アルカリ性現像液に対するジアゾキノンで増感したポリアミン樹を基体とするフォトレジストの溶解率を制御する必要性が、この技術において存在する。

(発明の要約)

ポリアミン酸を基体とする像様露光されたフォトレジストシステムの溶解速度を現像中に於いてフォトレジストのポリアミン酸成分の犠牲度をフォトレジストの像様露光に先立つて減少させることによつて、レジスト製造工程において有用な水準まで、制御できることが今や見い出された。

その本来値の約10~40%まで、そして好ましくは約10~30%までポリアミン酸の酸性度を減少させることによつて、アルカリ性現像剤中に於ける像模寫光沢みのフォトレジストの耐

ここで α はCまたは $-C=O$ 、又は活性水素を持たない2個の芳香族または脂肪族基である。2個の基 α には、例えば



が言まれる。

R_1 は水素または 1 ~ 3 個の炭素原子を含むアルキル基である。

R_2 および R_3 は、H, CH_3 , CnH_{2n+1} (n は正の整数) および CF_3 から独立して選択される。 n は 0 から 1 の整数、そして α は正整数である。

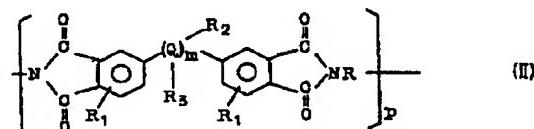
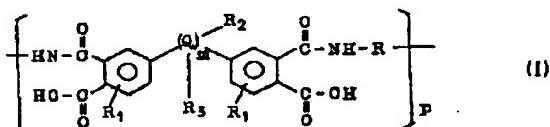
構造式(II)で表わされるポリアミン酸、またはその官能性誘導体は、 $150^{\circ}\sim300^{\circ}$ に加熱されると、次の構造式で表わされるようなイミド環を有する熱的に安定なポリイミドに転化する。

解説では、現像液中の酸性度低減ポリアミノ酸の低減した解説速度のために、所望の範囲に調整された現像速度を得るよう調節されうる。

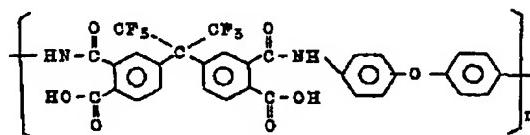
低減された酸性度のポリアミン酸から開製されるフォトレジストは、優れた熱的安定性を有する。すなわち、レジスト中の画像は 250~300°C 程度の温度でも寸法変化あるいはゆがみをほとんど、または全く起さないし、かつ実質的にレジスト形状を腐食することなく、フッ素化合物反応性イオンエッティングによる乾式エッティングを実施できる。

(好運な実施様様の説明)

この発明のフォトトレジスト組成物の製造に使用されるポリアミン酸は次の一般式を有する。



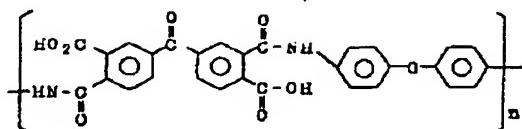
この発明のフォトレジスト組成物の製造に有用なポリアミン酸は市販品として入手することができる。例えば、次の構造式を有するポリアミン酸が、デュポン社から PI 2566 という名で市販されている。



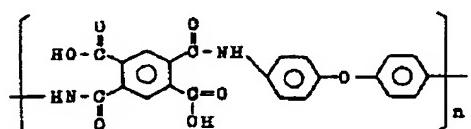
ここで η はポリアミンの分子量が 20000 となる正整数である。

この発明のフォトトレジスト組成物の製造に有用な、別の市販品として入手することができるポリアミン酸には、デュポン社か

ら販売されている次の構造式を有する PI 2550,



および次の構造式を有する PI 5878 が含まれる。



ここで n は正整数である。

ポリアミン酸の酸性度は、さまざま手段でポリアミン酸の本来の酸性度の約 10~30%まで減ずることができる。それらの手段には、部分的イミド化や、フォトレジスト組成物中へのアルカリ性有機反応剤の加入、有機塩基を用いたポリアミン酸の遊離カルボン酸基の部分的中和が挙げられる。

が起こるので、避けなければならない。

アルカリ反応剤を用いたポリアミン酸の酸性度の低減化は、イミダゾールやトリエチルアミンのような有機アルカリ性化合物をフォトレジスト溶液中に、該溶液中に溶解しているポリアミン酸の重合に対して約 1~10%の濃度で溶解させることによつて行なうことができる。

ポリアミン酸の遊離カルボン酸基の部分的中和は、ポリアミン酸をフォトレジスト溶液中に加入する前に、トリエチルアミンのようなアミン化合物の如き塩基性有機化合物の 1 当量を 1 当量のポリアミン酸と反応させることによつて行なうことができる。

フォトレジスト組成物のポリアミン酸成分の酸性度低減化はまた、フォトレジスト溶液中の非変成ポリアミン酸を、ポリアミン酸とポリアミン酸のエステル誘導体の混合物、またはポリ

アミン酸とそのエステル誘導体の共重合体で置換することによつても実現することができる。その場合、フォトレジスト溶液中のポリアミン酸の固型物としての含有量は、その共重合体誘導体エステルに対するポリアミン酸の割合が 5:1~5:7 からなるものとされる。

より高価ではポリアミン酸のより高い割合のイミド化が起こる（例えば 120°C では 35% のイミド化が起こる）けれども、100°C より高い温度は、そのような温度ではフォトレジスト溶液中に溶解しているジアゾキノン増感剤の劣化

アミン酸とそのエステル誘導体の共重合体で置換することによつても実現することができる。その場合、フォトレジスト溶液中のポリアミン酸の固型物としての含有量は、その共重合体誘導体エステルに対するポリアミン酸の割合が 5:1~5:7 からなるものとされる。

半導体基板コーティング用フォトレジスト溶液を製造するために、酸性度が低減されたポリアミン酸をポリアミン酸用溶剤に約 10~20 重量%，そして好ましくは約 14~18 重量% の固型物濃度で溶解される。適当な溶媒には、N-メチル-2-ピロリドン、N-アセチル-2-ピロリドン、N,N'-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホニド、およびジメチルイミダゾリジノンのような極性溶媒がある。それらは単独でも、その混合物としても使用できる。

ジアゾキノン増感剤として、2,3,4-トリ

-ジアゾ-5,6-ジヒドロ-5-オキソ-ナフタレン二ル)スルホニル-オキシ)-ベンゾフェノン、4,8ビス[(-6-ジアゾ-5,6-ジヒドロ-5-オキソ-1-ナフタレン二ル)スルホニル-オキシメチル]トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン、ジアゾナフトキノン、そして米国特許第3,046,118号、同第3,046,121号、同第3,106,465号、同第3,201,239号、および同第3,666,473号明細書に開示されている2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノンの1-オキソ-2-ジアゾ-ナフトキノン-5-スルホン酸エステルのようないかでジアゾ-ナフタレン-5-スルホホート型のものも使用することができる。

感性度を低減化したポリアミン酸と組合せて使用するジアゾキノン増感剤の量は、感性度を低減化したポリアミン酸の約5~25質量%の範囲範囲で用いられる。この説明のフォトレジス

ト現像液に反応を起こさせる感光層に露光される。慣用的に、365~436ナノメートルの波長のものである活性光線が用いられる。同様にX線、イオンビームおよび電子ビームのようないろいろな形の高エネルギー線も使用される。露光は、パーシャマスクを通して行なわれるか、あるいは感光性レジスト層の表面に形付けた感光線を直接照射することによって行なわれる。パーシーンは、ポジティブフォトレジストを製造するためにレジストの露光領域を除去するアルカリ性現像液でフォトレジスト層を処理することによって基体部分を露出させてフォトレジスト層内に現像される。照射されたフォトレジスト層は、コーティングされた基体を、水酸化カリウム、リン酸水素ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、水酸化ナトリウムおよびその混合物を基質とするアルカリ性現像液に、一般的には約

ト溶液中に加入されたジアゾキノン増感剤の量が実質的に25%を超えた場合には、アルカリ性現像液中での露光液フォトレジスト組成物の溶解速度が細い溶解像底のレジスト画像を製造するためにはあまりに速すぎてしまう。

レジストマスクの形成操作において、光増感性の感性度を低減化したポリアミン酸は、フォトレジストとして用いるために所望の半導体基板上に溶液でキャストまたは回転塗付される。フォトレジストは約1~3μm厚さの薄膜として基板上にデポジットされる。部分的イミド化がポリアミン酸の感性度低減化手段として選択される場合には、デポジットされた膜を約85~95℃で約30~60分間加熱する。別の方針としては、キャストフィルムが溶媒を蒸発させるために85~90℃で30分間加熱される。

乾燥したフォトレジスト膜はそれからジアゾ

1~3分間浸漬されることによって現像される。

ネガティブフォトレジストを所望する場合には、フォトレジスト層は、保林露光後であつて現像以前において、約10~20分間約110~130℃で熱処理される。この熱処理後、フォトレジスト層は紫外線域に約60~120秒間全面露光(すなわちマスクなしで)され、それからアルカリ性現像液中で現像して、ネガティブフォトレジストが得られる。

この説明を下記の実施例によつて詳しく説明するが、この説明は実施例の細部に限定されるものではない。

例 1

分子量20,000のポリアミン酸であるPI2566を17質量%、N-メチル-2-ピロリドン(MP)50质量%および2-エトキシエタノール50质量%からなる溶媒混合物に浴解してフォトレ

ジスト組成物を製造した。

ジアゾキノン増感剤の2,3,4-トリ[(6-ジアゾ-5,6-ジヒドロ-5-オキソ-ナフタレン二ル)スルホニル-オキシ]-ベンゾキノンがポリアミン酸浴液中に1-4重量%の濃度で加えられた。50/50 NMP/エトキシエタノール浴液中に浴剤1部に対して上記の如く製造したポリアミン酸浴液2.5部の割合で希釈した浴液を、アミノプロピルトリエトキシシランで接着性向上処理をした熱的に生成させた二酸化ケイ素層を有するシリコンウエハーの表面に、5000回転/分の回転コーティング法で塗付する。ウエハーに被覆されたフォトレジストは95℃で25分間予偏加熱して、ポリアミン酸を部分的に20%イミド化度程度にイミド化した。厚さ2μmの部分的イミド化フォトレジスト層は、パターンマスクを通して300ワットの出力で365ナ

メートルの波長の光源で60秒間、化学活性露に曝露露光された。

露光されたポジタイプフォトレジスト膜は、0.23N KOH現像液で現像された。4μmの埋一空間凸形を良好な繊部規定度でフォトレジスト膜上に現像するためには、約150秒の現像時間が必要であつた。

例 II

ジアゾキノン感光剤の濃度を10重量%として例Iの製法を繰返した。そしてポリアミン酸浴液の希釈を行なわずに、3000回転/分で回転コーティングを行なつた。

露光されたポジタイプフォトレジスト膜を0.40N KOH現像液中において現像した。45°傾斜を有する10μm厚さの膜上に50μmのバイアス(vias)を得るためには、80秒の現像時間が必要であつた。

このシステムの特有成分は前述したものであるが、この発明のシステムに影響を与える、価値を高める、あるいは言いかえればそれを改良する、多くの別の変形例が説導されうる。そしてそれらはこの発明に包含されるべきものである。

この明細書中には変形例が示されてはいるけれども、この明細書の開示を読みとることで当業者には多くの変更やさらに分段的に変更したもののが想い付かれるだろう。そしてそれらもまた、この発明に包含されるものである。

特許出願人 インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション

復代理人 弁理士 高木千尋

第1頁の続き

②発明者	ウェイン・エム・モーロウ	アメリカ合衆国12590。ニューヨーク州ウォッピンガーズ フォールズ。リディアドライブ10
②発明者	ナンシー・ウォード・スナイダー	アメリカ合衆国12330。ニューヨーク州ニューバーグ。メ ドウストリート14